

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-146135

(P2002-146135A)

(43)公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51)Int.Cl' 識別記号
C 08 L 23/26
C 08 K 3/38
5/09
5/098
9/04

審査請求 未請求 請求項の数5 (O L) (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 [本願] 特願2000-347521(P2000-347521)

出願日 平成12年11月15日 (2000.11.15)

【発明の技術分野】 本発明は、樹脂組成物に関するものである。特に、ガスバリア性及び外観特性に優れた樹脂組成物の製造方法を提供することを目的とするものである。

【発明の名称】 樹脂組成物

【要約】 本発明は、ガスバリア性及び外観特性に優れた樹脂組成物の製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題】 現共ガスバリア性及び外観特性に優れた樹脂組成物の製造方法を提供すること。

【解決手段】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A)、有機物が含有された層状無機化合物 (B) 及びポリアミド系樹脂 (C) を溶融混合してなる。

【背景技術】 市販の樹脂組成物の中には、ガスバリア性及び外観特性に優れたものがあるが、これらは、主として、高分子量のポリマーを用いており、その構造からして、ガス透過性が低く、また、外観特性も良好である。しかし、これらの樹脂組成物は、高分子量のポリマーを用いたため、柔軟性が悪く、また、耐候性が悪いなどの欠点がある。そこで、これらの問題を解決するため、低分子量のポリマーを用いた樹脂組成物が開発された。しかし、これらの樹脂組成物は、ガス透過性が高く、外観特性も悪いなどの欠点がある。そこで、これらの問題を解決するため、ガス透過性と外観特性を兼ね備えた樹脂組成物が開発された。

F I. テーマコード(参考)
C 08 L 23/26 4 J 0.0 2
C 08 K 3/38
5/09
5/098
9/04

(71)出願人 000004101 日本合成化学工業株式会社

大阪府茨木市室山2丁目1番88号

梅田スカイビル・タワーイースト

(72)発明者 野馬 信司 大阪府茨木市室山2丁目13番1号

日本合成化学工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 加藤 邦泰 大阪府茨木市室山2丁目13番1号

日本合成化学工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 可見 昭一 大阪府茨木市室山2丁目13番1号

日本合成化学工業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)、有機物が含有された層状無機化合物(B)及びポリアミド系樹脂(C)を溶融混合してなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)、1.010重量部に対して、有機物が含有された層状無機化合物(B)を0.5~1.0重量部及びポリアミド系樹脂(C)を1~4.0重量部それぞれ混合してなることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)が、ホウ素化合物(A1)をホウ素換算で0.100~5~0.3重量%、酢酸ナトリウム(A2)及び酢酸マグネシウム(A3)を金属換算でいずれも0.001~0.02重量%含有してなることを特徴とする請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)が、さらに酢酸(A4)を0.01重量%以下含有してなることを特徴とする請求項3記載の樹脂組成物。

【請求項5】 有機物が含有された層状無機化合物(B)とポリアミド系樹脂(C)の溶融混合物とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)を溶融混合してなることを特徴とする請求項1~4いずれか記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)、有機物が含有された層状無機化合物(B)及びポリアミド系樹脂(C)を溶融混合してなる樹脂組成物に関し、更に詳しくは、ガスバリア性や外観特性等に優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(以下、EVOHと略記する)は、透明性、帯電防止性、耐油性、耐溶剤性、ガスバリア性、保香性等に優れており、又、溶融成形可能な熱可塑性樹脂でもあり、食品包装等、種々の包装材料用途に用いられている。そして、ガスバリア性の更なる改善を目指して、EVOHに無機物を配合することが試みられている。

【0003】例えば、特開平5-86241号公報には、EVOHに水膨潤性フィロ珪酸塩とポリアミドの混合物を配合した樹脂組成物が記載され、更に、特開2000-264328号公報には、ポリアミドをマトリックスとして水膨潤性フィロ珪酸塩を分散させた混合物をEVOHに配合した樹脂組成物が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、本発明者等が上記公報に記載の開示技術について詳細に検討した結果、上記の前者の技術においては、水の存在下に水膨潤性フィロ珪酸塩を投入し、更にEVOHの水/ア

ルコール溶液を加えるため、いわゆるママコが発生しやすく、そのために水膨潤性フィロ珪酸塩を均一に分散することが困難で、均一分散させようとするところの時間が必要で、十分なガスバリア性を発揮できない場合があることが判明し、更にかかる技術の改良と推察される後者の技術においても層間重合法であるため、ポリアミド系樹脂中に水膨潤性フィロ珪酸塩を高濃度で均一分散させるには該ポリアミド系樹脂を増やす必要があり、その結果ガスバリア性が低下することになり、更なる改善が望まれるところである。

【0005】

【問題点を解決するための手段】そこで、本発明者等は上記の事情に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、EVOH(A)、有機物が含有された層状無機化合物(B)及びポリアミド系樹脂(C)を溶融混合してなる樹脂組成物が上記の課題を解決することができるを見出でて本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明に用いるEVOH(A)としては、特に限定されないが、エチレン含有量は5~60モル%(更には10~60モル%、特には20~55モル%、殊に25~50モル%)が好ましく、かかるエチレン含有量が5モル%未満では耐水性が不十分となり、逆に60モル%を越えるとガスバリア性が低下して好ましくない。

【0007】また、酢酸ビニル成分のケン化度は9.0モル%以上(更には9.5モル%以上、特には9.9モル%以上、殊に9.9:5モル%以上)が好ましく、かかるケン化度が9.0モル%未満ではガスバリア性や耐熱性が不十分となって好ましくない。

【0008】上記のEVOH(A)は、本発明の効果を阻害しない範囲(1.0モル%程度以下)で共重合可能なエチレン性不飽和单量体を共重合していくでもよく、かかる单量体としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1~18のモノまたはジアルキルエステル類、アクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類、メタクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類、アクリルニトリル、メタク

リルニトリル等のシアノ化ビニル類、炭素数1~18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アノニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。又、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ウレタン化、アゼタール化、シアノエチル化等、後変性されても差し支えない。また、EVOH(A)として、例えば特開昭60-144304号公報に記載の如きケイ素を含有したEVOHを用いることも可能である。

【0009】本発明においては、EVOH(A)が、ホウ素化合物(A1)、酢酸ナトリウム(A2)及び酢酸マグネシウム(A3)を含有することが好ましく、これらの含有量については特に限定はされないが、EVOH(A)に対して、ホウ素化合物(A1)はホウ素換算で0.005~0.3重量%、酢酸ナトリウム(A2)及び酢酸マグネシウム(A3)は金属換算でいずれも0.001~0.02重量%含有してなることが好ましく、ホウ素化合物(A1)の含有量が、ホウ素換算で0.005重量%未満ではロングラン性の改善効果が十分ではなく、逆に0.03重量%を越えるとゲルやフィッシュアイが多発する傾向にあり好ましくなく、酢酸ナトリウム(A2)の含有量が金属換算で0.001重量%未満ではロングラン性の改善効果が十分ではなく、逆に0.02重量%を越えると得られる成形物の外観性が低下する恐れがあり、また、酢酸マグネシウム(A3)の含有量が金属換算で0.001未満ではロングラン性の改善効果が十分ではなく、逆に0.02重量%を越えると溶融粘度が下がりすぎてフィルム等の成形が困難となって好ましくない。

【0010】上記のホウ素化合物(A1)の含有量の更に好ましい下限は、ホウ素換算で0.01重量%で特に0.015重量%、殊には0.02重量%であり、逆に更に好ましい上限は0.2重量%で特に0.15重量%、殊には0.1重量%であり、酢酸ナトリウム(A2)の含有量の更に好ましい下限は、金属換算で0.0015重量%で特に0.002重量%であり、逆に更に好ましい上限は0.015重量%で特に0.01重量%であり、また、酢酸マグネシウム(A3)の含有量の更に好ましい下限は、金属換算で0.0015重量%で特に0.002重量%であり、逆に更に好ましい上限は0.015重量%で特に0.01重量%である。

【0011】上記の如くホウ素化合物(A1)、酢酸ナトリウム(A2)及び酢酸マグネシウム(A3)を含有するEVOH(A)を得るにあたっては特に制限はなく、かかるEVOH(A)の調製方法を以下に挙げるが、これに限定されるものではない。EVOHに上記の(A1)~

(A3)を含有させるには、かかる(A1)~(A3)の水溶液で処理すればよいが、通常エチレン-酢酸ビニル共重合体をメタノール媒体で水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、カリウムメチラート等のアルカリでケン化し、次いで酢酸等で中和して得られたEVOHには、副生した酢酸ナトリウム等が混在しているので、上記の(A1)~(A3)の水溶液で処理する前に酢酸水溶液、水で洗浄しておくことが好ましい。

【0012】該洗浄の条件としては、EVOH100重量部に対して0.001~1重量%、好ましくは0.1~0.5重量%の酢酸水溶液を50~500重量部、好ましくは100~400重量部加え、1.0~5.0℃、好ましくは20~40℃で、10分~5時間攪拌した後、該EVOHを濾過し、更に同量の水を加え、同様に水洗を実施する。該水洗は2~5回繰り返される。該水洗で、酢酸は可能な限り除去しておくこと(0.01重量%以下、更には0.005重量%以下、特に0.001重量%以下)が望ましく、酢酸ナトリウムは、金属換算で0.001重量%以下にしておくのが望ましい。かかる酢酸の含有量が0.01重量%を越えると得られる成形物の外観性が低下して好ましくない。

【0013】次に、上記の水洗処理したEVOHを、ホウ素化合物(A1)、酢酸ナトリウム(A2)、酢酸マグネシウム(A3)の水溶液で処理して、それぞれ所定の含有量になるように調製するのであるが、該調製法としては、ホウ素化合物(A1)、酢酸ナトリウム(A2)、酢酸マグネシウム(A3)の混合水溶液で処理したり、ホウ素化合物(A1)、酢酸ナトリウム(A2)、酢酸マグネシウム(A3)の内の1種あるいは2種の水溶液で処理した後、更に残りの水溶液で処理する方法等いずれの方法も取り得るが、ホウ素化合物(A1)、酢酸ナトリウム(A2)、酢酸マグネシウム(A3)それぞれの吸着性が異なるので、該混合水溶液で処理するのが、それぞれの含有量をコントロールし易いので好ましい。

【0014】尚、本発明で用いられるホウ素化合物(A1)としては、ホウ酸、ホウ酸カルシウム、ホウ酸コバルト、ホウ酸亜鉛(四ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛等)、ホウ酸アルミニウム・カリウム、ホウ酸アンモニウム(メタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等)、ホウ酸カドミウム(オルトホウ酸カドミウム、四ホウ酸カドミウム等)、ホウ酸カリウム(メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウム等)、ホウ酸銀(メタホウ酸銀、四ホウ酸銀等)、ホウ酸銅(ホウ酸第2銅、メタホウ酸銅、四ホウ酸銅等)、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)、ホウ酸鉛(メタホウ酸鉛、六ホウ酸鉛等)、ホウ酸ニッケル(オルトホウ酸ニッケル、

二ホウ酸ニッケル、四ホウ酸ニッケル、八ホウ酸ニッケル等)、ホウ酸バリウム(オルトホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、二ホウ酸バリウム、四ホウ酸バリウム等)、ホウ酸ビスマス、ホウ酸マグネシウム(オルトホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム等)、ホウ酸マンガン(ホウ酸第1マンガン、メタホウ酸マンガン、四ホウ酸マンガン等)、ホウ酸リチウム(メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム等)などの他、ホウ砂、カーナイト、インヨーアイト、コトウ石、スイアン石、ザイベリ石等のホウ酸塩鉱物などが挙げられ、好適にはホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)が用いられる。

【0015】該処理法として具体的には、上記の水洗処理したEVOH 10.0重量部に、ホウ素換算でホウ素化合物(A1) 0.0001~1.5重量%、好ましくは0.001~0.2重量%、更には0.001~0.02重量%と、酢酸ナトリウム(A2)を金属換算で0.01~0.1重量%、好ましくは0.001~0.05重量%、更には0.001~0.02重量%、酢酸マグネシウム(A3)を金属換算で0.0005~0.1重量%、好ましくは0.0005~0.05重量%、更には0.0005~0.02重量%含有する水溶液2.00重量部に、2~10時間、10~50℃で浸漬、あるいは攪拌下で処理する。尚、用いる水は、各種成分濃度の調整が容易である点で、イオン交換水を用いるのが好ましいが、これに限定されるものではない。上記の処理はバッチ方式、連続方式のいずれによる操作でも実施可能である。

【0016】該処理後、濾過して乾燥機で、90~120℃、5~48時間乾燥して、目的とするEVOHを得ることができる。

【0017】本発明に用いる有機物が含有された層状無機化合物(B)とは、層状無機化合物の層間に有機物を含有させたものである。かかる層状無機化合物としては、特に限定されることなく、スメクタイトやバーミキュライト等の粘土鉱物、更には合成マイカ等が挙げられ、前者のスメクタイトの具体例としてはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト等が挙げられる。これらは天然のものであっても、合成されたものでもよい。これらの中でもスメクタイト、特にその中でもモンモリロナイトが有機物を層状無機化合物の層間に進入させやすい点で好ましい。又、Na型フッ素四ケイ素雲母、Na型テニオライト、Li型テニオライト、Na型ヘクトライト等の水膨潤性フッ素雲母系鉱物等も同様に好ましく用いられる。また、層状無機化合物のアス

ペクト比は特に限定されないが、500以上であることが好ましい。

【0018】層状無機化合物に含有される有機物としては、特に限定されないが、層状無機化合物への挿入性を考慮すれば、有機オニウムイオンを持つ化合物が好ましく、かかる有機オニウムイオンを持つ化合物を含有させるに当たっては、具体的には、水酸基を有する有機オニウムイオンからなる有機化剤を層状無機化合物に添加し処理することにより行われる。

10 【0019】上記有機オニウムイオンについては特に限定されるものではないが、モノアルキルの1級~4級のアンモニウムイオン、ジアルキルの2級~3級のアンモニウムイオン、トリアルキルの3級~4級のアンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン等を挙げることができ、アルキル鎖長としては炭素数が4~30のものが好ましく、更には6~20、特には8~18が好ましい。アルキル鎖以外にも、エチレンオキサイドを構成単位とする、ポリエチレングリコール鎖を持つ1級~4級のアンモニウムイオン(モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールのアンモニウムイオンでもよい。)でもよく、或いは高級脂肪酸の1~4級のアンモニウムイオン、高級脂肪酸エステルの1~4級のアンモニウムイオン、高級アルコールの1~4級のアンモニウムイオンでもよい。又、これらの複数種の分子鎖を持つものでもよい。更には脂肪酸アミドにこれらの分子鎖を付加させた2~4級のアンモニウムイオンでもよい。

【0020】かかる処理により層状無機化合物の層の平均面間隔を1.0Å以上にすることが好ましく、更には1.0~1.00Å、特には1.2~4.0Åが好ましく、かかる平均面間隔が1.0Å未満ではEVOH中の分散が十分でないことがあり好ましくない。尚、層状無機化合物の層の平均面間隔については、広角X線回折(WAXD)装置を用いて、X線の光源としてCuK α 1を使用し、電圧40kV、電流40mAで発光させ、発散スリットは1deg、散乱スリットは1deg、受光スリットは0.3mmを使用し、スキャンスピードは2°/min、スキャンステップは0.02°で、走査軸2θ/θを測定することにより求めることができる。

【0021】本発明に用いるポリアミド系樹脂(C)としては、特に限定されず、種々のものを使用することができる。具体的にかかるポリアミド系樹脂としては、ポリカラミド(ナイロン6)、ポリ-ω-アミノヘプタン酸(ナイロン7)、ポリ-ω-アミノノナン酸(ナイロン9)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリラウリルラクタム(ナイロン12)、ポリエチレンジアミンジパミド(ナイロン26)、ポリテトラメチレンジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンジパミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンデカミ

ド（ナイロン612）、ポリオクタメチレンアジパミド（ナイロン86）、ポリデカメチレンアジパミド（ナイロン108）、カブロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロン6／1.2）、カブロラクタム／ ω -アミノノナン酸共重合体（ナイロン6／9）、カブロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン6／6.6）、ラウリルラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン12／6.6）、エチレンジアミンアジパミド／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン26／6.6）、カブロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン6.6／61.0）、エチレンアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン6／6.6／61.0）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド／テレフタルアミド共重合体あるいはこれらのポリアミド系樹脂をメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシリレンジアンモニウムアジペート等が挙げられる。

【0022】本発明においては、これらの1種または2種以上のブレンド物を用いることができ、好適にはナイロン6、ナイロン6.6、ナイロン6／6.6が用いられる。

【0023】また、ポリアミド系樹脂の分子末端のカルボキシル基および／またはアミノ基が、アルキルモノカルボン酸、アルキルジカルボン酸、アルキルモノアミン、アルキルジアミン等で調整（変性）されたものを用いることもでき、かかるポリアミド系樹脂について、以下に説明する。かかるポリアミド系樹脂としては、末端調整剤により末端COOH基の数（x）と末端CONR基（但し、Rは炭素数1～22の炭化水素基、R'は水素又は炭素数1～22の炭化水素基）の数（y）が、 $1.00 \times y / (x+y) \geq 5$ を満足するように調整した末端調整ポリアミド系樹脂が用いられる。このような末端調整ポリアミド系樹脂は、ポリアミド原料を炭素数1～22のモノアミン又はこれと炭素数2～23のモノカルボン酸の存在下に重縮合させることにより製造される。

【0024】ここでポリアミド原料としては、ラクタム類（ ϵ -カブロラクタム、エナントラクタム、カブリルラクタム、ラウリルラクタム、 α -ビロリドン、 α -ビペリドン等）、 ω -アミノ酸類（6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸等）、二塩基酸（アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドカジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、エイコサジエンジオン酸、ジグリコ

ール酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸、キシレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等）、ジアミン類（ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-（または2,2,4-）トリメチルヘキサメチレンジアミン、ビス-（4,4'-アミノシクロヘキシル）メタン、メタキシレンジアミン等）が挙げられる。

【0025】炭素数1～22のモノアミンとしては、脂肪族モノアミン（メチルアミン、エチルアミン、ビロビルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ソニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、エイコシルアミン、ドコシルアミン）、脂環式モノアミン（シクロヘキシルアミン、メチルシクロヘキシルアミン等）、芳香族モノアミン（ベンジルアミン、 β -フェニルエチルアミン等）、対称第二アミン（N,N-ジブチルアミン、N,N-ジヘキシルアミン、N,N-ジオクチルアミン、N,N-ジデシルアミン等）、混成第二アミン（N-メチル-N-エチルアミン、N-メチル-N-ブチルアミン、N-メチル-N-ドデシルアミン、N-メチル-N-オクタデシルアミン、N-エチル-N-ヘキサデシルアミン、N-エチル-N-オクタデシルアミン、N-プロピル-N-ヘキサデシルアミン、N-メチル-N-シクロヘキシルアミン、N-メチル-N-ベンジルアミン等）などが挙げられる。

【0026】ここで炭素数2～23のモノカルボン酸としては、脂肪族モノカルボン酸（酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カブリル酸、カブリノ酸、ペラルゴン酸、ウンデカン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ミリトレイン酸、パルメチノ酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキノ酸、ベヘン酸等）、脂環式モノカルボン酸（シクロヘキサンカルボン酸、メチルシクロヘキサンカルボン酸等）、芳香族モノカルボン酸（安息香酸、トルイン酸、エチル安息香酸、フェニル酢酸等）などが挙げられる。

【0027】又、必要に応じて、上記モノアミンまたはこれとモノカルボン酸のほかに、脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-（または2,4,4-）トリメチルヘキサメチレンジアミン）等）、脂環式ジアミン（シクロヘキサンジアミン、ビス-（4,4'-アミノシクロヘキシル）メタン等）、芳香

族ジアミン（キシレンジアミン等）；脂肪族ジカルボン酸（マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、テトラデカンジオン酸、ヘキサデカンジオン酸；オクタデカンジオン酸、オクタデセンジオン酸、エイコサジオン酸、エイコセンジオン酸、ドコサンジオン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸等）、脂環式ジカルボン酸（1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等）、芳香族ジカルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸、キシレンジカルボン酸等）などのジアミン類やジカルボン酸類を共存させることもできる。

【0028】末端調整ポリアミド系樹脂を製造するにあたっては、上記のポリアミド原料を用い、常法に従って反応を開始すればよく、上記カルボン酸及びアミンは反応開始時から減圧下の反応をはじめるまでの任意の段階で添加することができる。又、カルボン酸とアミンは同時に加えても別々に加えてよい。

【0029】カルボン酸とアミンの使用量は、そのカルボキシル基およびアミン量として、ポリアミド原料1モル（繰り返し単位を構成するモノマーまたはモノマーユニット1モル）に対してそれぞれ2～20m eq／モル、好ましくは3～19m eq／モルである（アミノ基の当量は、カルボン酸1当量と1：1で反応してアミド結合を形成するアミノ基の量を1当量とする）。この量が余りに少ないと本発明の効果を有するポリアミド系樹脂を製造することができなくなり、逆に多すぎると粘度の高いポリアミドを製造することは困難となり、ポリアミド系樹脂の物性に悪影響を及ぼすようになる。

【0030】反応圧力は反応終期を400Torr以下、好ましくは300Torr以下で行うのがよく、反応終期の圧力が高いと希望する相対粘度のものが得られない。圧力が低いことは特に不都合はない。減圧反応時間は0.5時間以上、通常は1～2時間程度とするのがよい。

【0031】末端調整ポリアミド系樹脂が末端に有する-CO-NR'基におけるRまたはR'で示される炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、テトラデシレン基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基等）、脂環式炭化水素基（シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等）、芳香族炭化水素基（フェニル基、トルイド基、ベンジル基、β-フェニルエチル基等）などが挙げられる。

【0032】末端調整ポリアミド系樹脂の末端-COOH基の-CO-NR'基への変換割合は、ポリアミド系樹脂製造時にアミンまたはこれとカルボン酸を存在させ

ことによって調節されるが、本発明においてはこの変換の程度は末端-COOH基の数(x)と末端-CO-NR'基の数(y)との関係が、 $100 \times y / (x+y) \geq 5$ 、好ましくは $100 \times y / (x+y) \geq 10$ を満足するように、-COOH基が-CO-NR'基に変換されていることが好ましく、かつ、変換されていない-COOH基の量は $50 \mu\text{eq/g}$ ・ポリマー以下、好ましくは $40 \mu\text{eq/g}$ ・ポリマー以下、特に好ましくは、 $20 \mu\text{eq/g}$ ・ポリマー以下であることが望ましい。この変換の程度があまり小さいと本発明の効果が期待できなくなり、逆に変換の程度を大きくすることは物性の面から不都合はないが、製造の困難となるので、変性されない末端カルボキシル基量が $1 \mu\text{eq/g}$ ・ポリマーとなる程度にとどめるのが得策である。

【0033】上記-CO-NR'で示される炭化水素基は、ポリアミド系樹脂を塩酸を用いて加水分解後、ガスクロマトグラフィーにより測定することができる。-COOH基は、ポリアミド系樹脂をベンジルアルコールに溶解し、0.1N苛性ソーダで滴定することにより測定できる。ポリアミド系樹脂の末端基としては、上記の-CO-NR'基の他に、上記のポリアミド原料に由来する-COOH基及び-NH₂基がある。

【0034】末端アミノ基については変性されていても変性されていても差し支えないが、流動性及び溶融熱安定性がよいくことから、上記の炭化水素基で変性されていることが望ましい。

【0035】本発明の樹脂組成物は、上記の如きEVOH(A)、有機物が含有された層状無機化合物(B)およびポリアミド系樹脂(C)を含有してなるもので、かかる(A)～(C)の含有割合については、特に限定されないが、本発明の作用効果を効率よく得るために、(A)1.0重量部に対して、(B)を0.5～1.0重量部とすることが好ましく、(B)が0.5重量部未満ではガスバリア性の改善効果に乏しく、逆に1.0重量部を越えると得られる成形物の外観性が低下して好ましくない。尚、かかる(B)のより好ましい下限は1.0重量部で、更には1.5重量部で、特に2.0重量部であり、より好ましい上限は9.5重量部で、更には9.0重量部で、特に8.5重量部である。

【0036】また、(C)については、(A)1.0重量部に対して、1～4.0重量部とすることが好ましく、(C)が1重量部未満では(B)の分散性が不十分となり、逆に4.0重量部を越えるとガスバリア性が低下し、またゲルやフィッシュアイが発生して好ましくない。尚、かかる(C)のより好ましい下限は1.5重量部で、更には2.0重量部で、特に2.5重量部であり、より好ましい上限は3.5重量部で、更には3.2.5重量部で、特に3.0重量部である。

【0037】本発明においては、上記の(A)～(C)を溶融混合して樹脂組成物を得ることも特徴で、これら

を溶融した状態で混合することが必要である。

【0038】該(A)～(C)を溶融混合するに当たっては特に制限はなく、例えば溶融押出機、ニーダーラーダー、ミキシングロール、バンパリーミキサー、プラスドミルなどの公知の溶融混練(混合)装置を使用して該装置内で溶融状態で混合すればよく、通常は単軸又は二軸の押出機を用いることが工業上好ましく、特に溶融混練の安定性の点で二軸押出機が好適に用いられかかる二軸押出機を用いた方法について、更に詳細に説明するが、これに限定されるものではない。

【0039】用いる二軸押出機としては、特に限定されないが、内径が1.5mm以上(更には2.0～1.50m/m)のものが好ましく、かかる内径が1.5mm未満では、生産性に乏しいため好ましくなく、L/Dは、2.0～8.0(更には3.0～6.0)が好ましく、かかるL/D径が2.0未満では、混合の能力が不足することがあり、逆に8.0を越えると樹脂の押出機内の滞留時間が必要以上に長くなり、その熱劣化が懸念され好ましくない。また、スクリューの回転方向については特に限定されないが、混練効果の点で異方向二軸押出機の方が好ましい。

【0040】上記(A)～(C)を二軸押出機に供給するに当たっては特に制限はなく、①(A)～(C)を予めドライブレンドした混合物を該押出機のホッパーに供給する方法、②(A)～(C)を一括で直接該押出機のホッパーに供給する方法、③予め(B)と(C)を溶融混合してブレンド物(B+C)を得た後に、(A)と該(B+C)を該押出機のホッパーに供給する方法、④(A)を該押出機のホッパーに供給すると共に該(B+C)を該押出機のバレルの一部から供給する(サイドフィード)方法、⑤逆に該(B+C)を該押出機のホッパーに供給すると共に(A)を該押出機のバレルの一部から供給する方法、⑥予め(A)と(C)を溶融混合して(A+C)を得て、(B)と該(A+C)を該押出機のホッパーに供給する方法等を挙げることができるが、③、④、⑥の方法が好ましい。

【0041】即ち、有機物が含有された層状無機化合物(B)とポリアミド系樹脂(C)の溶融混合物とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)を溶融混合して、本発明の樹脂組成物を得る方法が(B)の分散性の点で好ましく、(B)と(C)の溶融混合物を得るに当たっては、二軸押出機のホッパーに(C)を供給し、(B)を該押出機のバレルの一部から供給して(C)の融点以上に温度を設定して溶融混練することによりブレンド物(B+C)を得ることができる。

【0042】かくして本発明の樹脂組成物が得られるのであるが、本発明においては、かかる樹脂組成物の粘度挙動が下記の粘度挙動を示すことが好ましい。即ち、DSC(示差走査型熱量計)にて測定される融点より1.0～8.0℃高い温度の少なくとも1点における高化式フローテスターでの加熱温度と吐出速度の関係において、15分以後2時間以内の任意の加熱時間における吐出速度が、15分後の吐出速度の0.1～5.0倍の範囲にあり、また、2時間以後1.0時間以内の任意の加熱時間での吐出速度が15分後の吐出速度の2倍未満であり、かつDSCにて測定される融点より3.0～6.0℃高い温度の少なくとも1点におけるトルク検出型レオメーターにて測定した時間とトルクの関係において、1時間以後2時間以内の任意の加熱時間におけるトルク値が2.0分以内に現れるトルク最大値の1/6～5/6の範囲にある粘度挙動を示すことがロングラン性の点で好ましい。

【0043】尚、融点はDSC(示差走査型熱量計；昇温速度1.0℃/min)による主吸熱ピーク温度で示される値で、高化式フローテスターでの吐出速度の測定は、直径1mmで長さ10mmのノズルを用い、1.0kg/cm²荷重で測定を行い、測定時間は予熱時間5分を含む時間である。また、時間とトルクの関係は、トルク検出型レオメーターを用いて測定されるもので、かかるトルク検出型レオメーターとして、例えば、プラベニア社製の「プラスチコーダー」や東洋精機製作所社製の「ラボプラスミル」等を挙げることができる。測定はチャンバー容量6.0ccの測定用ミキサーとローラ形ブレードを用いて行われ、かかるローラ形ブレードとしては、「プラスチコーダー」の場合は「ローラーミキサーW50」が、「ラボプラスミル」の場合は「ローラ形ブレードR6.0B」が用いられる。測定は空気下で、試料5.5g(充填率：9.0～10.0体積%)を供給口から投入後、蓋に7kgの荷重をかけて密封し、5分間予熱後3.0秒以内に回転数を50 rpmに上げて6.0分練った時のトルク値を検知する。

【0044】本発明の樹脂組成物に上記の如き粘度挙動を付与するに当たっては、特に限定されないが、該樹脂組成物の表面に高級脂肪酸塩を付着させる、カルシウムやマグネシウム等アルカリ土類金属を多く含む水に含浸させる等の処理を施すことにより可能であるが、工業的には該樹脂組成物の表面に高級脂肪酸塩を付着させることができが好ましく、かかる方法について、以下説明するが、この方法に限定されるものではない。

【0045】尚、樹脂組成物の表面に高級脂肪酸塩を付着させるにあたっては、予め本発明の樹脂組成物をペレット状に成形した後に行なうことが好ましい。かかる高級脂肪酸塩としては、炭素数8以上の脂肪酸の塩を挙げることができ、具体的には、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、オレイン酸、カプリリン酸、ベヘニン酸、リノール酸等の高級脂肪酸のナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩の他、亜鉛金属塩等を挙げることができる。これらの中でもステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸の2

価の金属塩（マグネシウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩）が好適に用いられる。

【0046】かかる高級脂肪酸塩を該樹脂組成物（ペレット）の表面に付着させるに当たっては、特に限定されず、最終的に該樹脂組成物（ペレット）の表面に高級脂肪酸塩が付着していれば良く、①含水率1～5重量%の該樹脂組成物（ペレット）に高級脂肪酸塩をブレンドする方法、②加熱した該樹脂組成物（ペレット）に溶融させた高級脂肪酸塩をブレンドする方法、③少量のシリコーンオイルを混ぜた該樹脂組成物（ペレット）に高級脂肪酸塩をブレンドする方法、④液状可塑剤を含ませた該樹脂組成物（ペレット）に高級脂肪酸塩をブレンドする方法、⑤該樹脂組成物（ペレット）に少量の溶媒に溶解させた高級脂肪酸塩をブレンドする方法等を挙げることが出来るが、好適には①の方法が採用される。

【0047】かかる方法について更に具体的に説明するが、これに限定されるものではない。該樹脂組成物（ペレット）の表面に高級脂肪酸塩を付着させるに当たっては、高級脂肪酸塩の付着性を向上させるために、含水率を1～5重量%（更には2～3重量%）に調整しておくことが好ましく、かかる含水率が1重量%未満では高級脂肪酸塩が脱落して付着（添着）が不均一となり、逆に5重量%を超えると高級脂肪酸塩が凝集してこの時も付着（添着）が不均一となって好ましくない。また、ブレンドには、ロッキングミキサー、リボンブレンダー、スープーミキサー等の装置を用いることが出来る。

【0048】かくして、該樹脂組成物（ペレット）の表面に高級脂肪酸塩が付着されるのであるが、その付着量は、該樹脂組成物に対して30～300 ppm（更には50～250 ppm、特に100～200 ppm）であることが好ましく、かかる付着量が300 ppm未満ではロングラン成形性が低下し、逆に300 ppmを超えると分解によるガス発生が著しく好ましくない。

【0049】かくして、上記の粘度挙動を有する本発明の樹脂組成物が得られるのであるが、かかる樹脂組成物は、先ず、D.S.Cにて測定される融点より-10～80℃高い温度の少なくとも1点における高化式フローテスターでの加熱温度と吐出速度の関係において、1.5分以後2時間以内の任意の加熱時間における吐出速度が、1.5分後の吐出速度の0.1～5.0倍の範囲にあるもので、かかる倍率が0.1未満では激しい増粘のため加工不良となり、逆に5.0を超えると激しい減粘により成形困難となることがあり、また、2時間以後1.0時間以内の任意の加熱時間での吐出速度が1.5分後の吐出速度の2倍未満で、かかる倍率が2倍以上では分解によるガスの発生が著しくなる恐れがあり、更にD.S.Cにて測定される融点より30～60℃高い温度の少なくとも1点におけるトルク検出型レオメーターで測定した時間とトルクの関係において、1時間以後2時間以内の任意の加熱時間におけるトルク値が20分以内に現れるトルクの最大値

の1/6～5/6（更には1/3～2/3）の範囲にあるもので、かかる比が1/6未満では、減粘が激しく成形が不利になり、逆に5/6を超えるとロングラン成形性が低下して好ましくない。

【0050】かくして得られた本発明の樹脂組成物は、ガスバリア性や外観特性に優れるもので、成形物の用途に多用され、溶融成形等によりフィルム、シート、容器、繊維、棒、管、各種成形品等に成形され、又、これらの粉碎品（回収品を再使用する時など）を用いて再び溶融成形に供することもでき、かかる溶融成形方法としては、押出成形法（T-ダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、異型押出等）、射出成形法が主として採用される。溶融成形温度は、150～300℃の範囲から選ぶことが多い。

【0051】また、本発明の樹脂組成物は、単体の成形物として用いることができるが、特に積層体（多層構造体）の成形物に供した時に本発明の作用効果を十分に發揮することができ、具体的には該樹脂組成物からなる層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層等を積層した多層構造体として用いることが有用である。

【0052】該多層構造体を製造するに当たっては、該樹脂組成物からなる層の片面又は両面に他の基材を積層するのであるが、積層方法としては、例えば該樹脂組成物からなるフィルムやシートに熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材に該樹脂組成物を溶融押出する方法、該樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、更には本発明の樹脂組成物からなるフィルムやシートと他の基材のフィルム、シートなどを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等が挙げられる。また、本発明の樹脂組成物は、共押出成形に供することも好ましい。

【0053】共押出の場合の相手側樹脂としてはポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、共重合ポリアミド、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、芳香族および脂肪族ポリケトン、脂肪族ポリアルコール等が挙げられ、好適にはポリオレフィン系樹脂が用いられる。

【0054】かかるポリオレフィン系樹脂としては、具体的に直鎖状低密度ポリエチレン（LDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、アイオノマー、エチレン-プロピレン（ブロック又はランダム）共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重

合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン(炭素数4~20の α -オレフィン)共重合体、ポリブテン、ポリペンテン、ポリメチルペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものやこれらのブレンド物などの広義のポリオレフィン系樹脂を挙げることができ、なかでも、直鎖状低密度ポリエチレン(LDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、アイオノマーが、得られる積層包装材の耐屈曲疲労性、耐振動疲労性等に優れる点で好ましい。

【0055】更に、本発明の樹脂組成物から一旦フィルムやシート等の成形物を得、これに他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シート等を接着剤を用いてラミネートする場合、前記の熱可塑性樹脂以外に任意の基材(紙、金属箔、無延伸、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシート及びその無機物蒸着体、織布、不織布、金属綿状、木質等)が使用可能である。

【0056】多層構造体の層構成は、本発明の樹脂組成物からなる層をa(a_1 、 a_2 、 \cdots)、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をb(b_1 、 b_2 、 \cdots)とするとき、フィルム、シート、ボトル状であれば、 a/b の二層構造のみならず、 $b/a/b$ 、 $a/b/a$ 、 $a_1/a_2/b$ 、 $a/b_1/b_2$ 、 $b_2/b_1/a/b_1/b_2$ 、 $b_1/b_2/a/b_3/b_1$ 、 $a_1/b_1/a_2/b_2$ 等任意の組み合わせが可能であり、フィラメント状ではa、bがバイメタル型、芯(a)-鞘(b)型、芯(b)-鞘(a)型、或いは偏心芯鞘型等任意の組み合わせが可能である。

【0057】尚、上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂層を設けることができ、かかる接着性樹脂としては、種々のものを使用することができ、bの樹脂の種類によって異なり一概に言えないが、不飽和カルボン酸又はその無水物をオレフィン系重合体(上述の広義のポリオレフィン系樹脂)に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体を挙げることができ、具体的には、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-プロピレン(ブロック又はランダム)共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体等から選ばれた1種または2種以上の混合物が好適なものとして挙げられる。このときの、オレフィン系重合体に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物の量は、0.001~3重量%が好ましく、更に好ま

しくは0.01~1重量%、特に好ましくは0.03~0.5重量%である。該変性物中の変性量が少ないと、接着性が不充分となることがあり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなることがあり好ましくない。またこれらの接着性樹脂には、本発明の樹脂組成物や他のEVOH、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、更にはb層の樹脂等をブレンドすることも可能である。特に、接着性樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることにより、接着性が向上することがあり有用である。

【0058】多層構造体の各層の厚みは、層構成、bの種類、用途や容器形態、要求される物性などにより一概に言えないが、通常は、a層は5~500μm(更には10~200μm)、b層は5~5000μm(更には30~1000μm)、接着性樹脂層は5~400μm(更には10~150μm)程度の範囲から選択される。a層が5μm未満ではガスバリア性が不足し、またその厚み制御が不安定となり、逆に500μmを越えると耐屈曲疲労性が劣り、かつ経済的でなく好ましくなく、またb層が5μm未満では剛性が不足し、逆に500μmを越えると耐屈曲疲労性が劣り、かつ重量が大きくなり好ましくなく、接着性樹脂層が5μm未満では層間接着性が不足し、またその厚み制御が不安定となり、逆に400μmを越えると重量が大きくなり、かつ経済的でなく好ましくない。また、多層構造体の各層には、成形加工性や諸物性の向上のために、前述の各種添加剤や改質剤、充填材、他樹脂等を本発明の効果を阻害しない範囲で添加することもできる。

【0059】該多層構造体は、そのまま各種形状のものに使用されるが、更に該多層構造体の物性を改善するためには延伸処理を施すことも好ましく、かかる延伸について、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率の延伸を行ったほうが物性的に良好で、延伸時にピンホールやクラック、延伸ムラ、デラミ等の生じない延伸フィルムや延伸シート、延伸容器、延伸ボトル等の成形物が得られる。

【0060】延伸方法としては、ロール延伸法、テンターレ延伸法、チューブラー延伸法、延伸プロー法等の他、深絞成形、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。延伸温度は60~170℃、好ましくは80~160℃程度の範囲から選ばれる。

【0061】延伸が終了した後、次いで熱固定を行うことも好ましい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、上記延伸フィルムを緊張状態を保ちながら80~170℃、好ましくは100~160℃で2~600秒間程度熱処理を行う。例えば、多層シートや多層フィルムからカップやトレイ状の多層容器を得る場合は、絞り成

形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等が挙げられる。

【0062】更に多層パリソン（プロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器を得る場合はプロー成形法が採用され、具体的には押出プロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アクチュエーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式プロー成形法、射出プロー成形法、二軸延伸プロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸プロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸プロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸プロー成形法等）などが挙げられる。

【0063】また、生肉、加工肉、チーズ等の熟収縮包装用途に用いる場合には、延伸後の熟固定は行わずに製品フィルムとし、上記の生肉、加工肉、チーズ等を該フィルムに収納した後、50～130℃、好ましくは70～120℃で、2～300秒程度の熟処理を行って、該フィルムを熟収縮させて密着包装をする。

【0064】かくして得られた多層構造体の形状としては任意のものであってよく、フィルム、シート、テーブ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。又、得られる多層構造体は必要に応じ、熟処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

【0065】上記の如く得られたカップ、トレイ、チューブ、ボトル等からなる容器や延伸フィルムからなる袋や蓋材は一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、飲料、化粧品、医薬品、洗剤、香粧品、工業薬品、農薬、燃料等各種の容器として有用であるが、特に燃料容器等に有用である。

【0066】
【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準を示す。

【0067】実施例1

〔有機物が含有された層状無機化合物（B）の調製〕 N a n o c o r 社製の天然モンモリロナイト『AMS』5 gを蒸留水100mLに添加し、よく攪拌して均一なモンモリロナイトの水散液を得た。そこへ、アミノプロパンノール5gを添加し、よく攪拌して、モンモリロナイトを凝集させた。次いで、アセトン100mLを添加し、吸引ろ過後、80℃真空下で乾燥させ、オニウムイオンを持つ化合物が含有された層状無機化合物（有機物が含有された天然モンモリロナイト）（B）を得た。

【0068】尚、かかる層状無機化合物の有機分はTGA測定により2.5wt%で、層間隔は広角X線回析（W

AXD）測定により1.5Åであることが確認された。WAXD測定に当たっては、理学電気工業社製のX線回析装置『RINT 1200』を使用し、光源は電圧40kV、電流40mAでCuK- α 1を使用し、発散スリット1deg、散乱スリット1deg、受光スリット0.3mmでスキャンスピードは2/m.s、スキャンステップは0.02で測定し、走査軸2.0/θでのピークから層間隔を算出した。

【0069】〔樹脂組成物の製造〕ポリアミド系樹脂（C）【ナイロン6、三菱化学社製『ノバミッド1022C6』】を8.0部/分の割合でホッパーから二軸押出機（L/D=4.2の3.0mmφ）に投入し、上記で得られた有機物が含有されたモンモリロナイト（B）を2.0部/分の割合で、該押出機のベントから、連続的に供給して、溶融混合を行った。

【0070】尚、ホッパー下直後の温度設定ゾーンを210℃、中間部（ベント部）の温度設定を230℃、押出機出口部の設定温度を240℃に設定した。そして、押出機の出口に設けられたストランドダイからストラ

ンド状に組成物を押出して、カッティングして組成物ペレット（直径2.5mm、長さ3mmの円筒形）を得た。

【0071】次いで、上記組成物ペレット（B+C）10部とEVOH（A）【エチレン含有量3.2モル%、ケン化度9.9.7モル%】9.0部を二軸押出機（L/D=4.2、3.0mmφ）に投入して溶融混合を行った。尚、該押出機のホッパー下直後の温度設定ゾーンを200℃、押出機の中間部と出口部の設定温度を240℃に設定した。そして、押出機の出口に設けられたストランドダイからストランド状に溶融混合された樹脂組成物を押出して、カッティングして本発明の樹脂組成物のペレット（直径2.5mm、長さ3mmの円筒状）を得た。得られたペレットを4.0mmφの単軸押出機に供給して、T-DIYキャスト法にて製膜を行って、30μm厚さのフィルムを得た。尚、このときも該押出機のホッパー下直後の温度設定ゾーンを200℃、押出機の中間部と出口部の設定温度を240℃に設定した。

【0072】得られたフィルムについて、以下の評価を行った。

〔酸素透過度〕得られたフィルムを、MOCON社製『OXTRAN 2/20』を用い、等圧法（MOCON法）により、20℃、80%RHの条件下で測定した。

【0073】〔外観特性〕得られたフィルムにおいて、10cm×10cm中における直径が0.1mm以上の異物の数を測定し、下記の基準にて評価した。

◎・・・1個以下

○・・・2～5個

×・・・6個以上

【0074】実施例2
実施例1において、EVOH（A）として、エチレン含有量3.2モル%、ケン化度9.9.7モル%で、ホウ酸

(A1) をホウ素換算で 0.02 重量%、酢酸ナトリウム (A2) を金属換算で 0.008 重量% 及び酢酸マグネシウム (A3) を金属換算で 0.01 重量% 含有し、かつ酢酸を 0.001 重量% 含有する EVOH を用いた以外は同様に行って樹脂組成物 (ペレット) を得て、同様に評価を行った。

【0075】実施例3

実施例1において、EVOH (A) として実施例2で用いたEVOHを用い、かつ、ポリアミド系樹脂 (C) として、ナイロジ6/66〔宇部興産社製『UBEナイロン 5023-D』〕を用いた以外は同様に行って樹脂組成物 (ペレット) を得て、同様に評価を行った。

【0076】実施例4

実施例2において、EVOH (A) として、エチレン含有量 3.2 モル%、ケン化度 9.9.7 モル% で、ホウ酸 (A1) をホウ素換算で 0.03 重量%、酢酸ナトリウム (A2) を金属換算で 0.004 重量% 及び酢酸マグネシウム (A3) を金属換算で 0.005 重量% 含有し、かつ酢酸を 0.002 重量% 含有する EVOH ペレットにステアリン酸マグネシウムを 1.50 ppm 付着させたものを用いた以外は同様に行って樹脂組成物 (ペレット) を得て、同様に評価を行った。

【0077】尚、上記樹脂組成物の DSC (示差走査型熱量計) にて測定される融点 (主吸熱ピーク温度) は 18.4 ℃ で、かかる温度より 5.6 ℃ 高い温度における高化式フローテスターでの加熱温度と吐出速度の関係は、20 分後の加熱時間における吐出速度が、1.5 分後の吐出速度の 0.8 倍で、また、1.5 時間後の加熱時間での吐出速度が 1.5 分後の吐出速度の 1.6 倍で、かつ DSC にて測定される融点より 5.6 ℃ 高い温度におけるトルク検出型レオメーターで測定した時間とトルクの関係が、1.5 時間後の加熱時間におけるトルク値が 20 分以内に現れるトルク最大値の 3/5 であった。

【0078】実施例5

実施例2において、EVOH (A) として、ケイ素含有量が 0.25 モル% であるケイ素含有 EVOH を用いた以外は同様に行って樹脂組成物 (ペレット) を得て、同様に評価を行った。

【0079】実施例6

実施例2において、組成物ペレット (B+C) と EVOH (A) の配合比率が 20 部/80 部 (重量比) になるようにした以外は同様に行って樹脂組成物 (ペレット) を得て、同様に評価を行った。

【0080】実施例7

実施例4において、EVOH (A) として、エチレン含有量 3.2 モル%、ケン化度 9.9.7 モル% で、ホウ酸 (A1) をホウ素換算で 0.04 重量%、酢酸ナトリウム (A2) を金属換算で 0.01 重量% 及び酢酸マグネシウム (A3) を金属換算で 0.014 重量% 含有する EVOH を用いた以外は同様に行って樹脂組成物 (ペレット) を得て、同様に評価を行った。

を得て、同様に評価を行った。

【0081】尚、上記樹脂組成物の DSC (示差走査型熱量計) にて測定される融点 (主吸熱ピーク温度) は 18.4 ℃ で、かかる温度より 5.6 ℃ 高い温度における高化式フローテスターでの加熱温度と吐出速度の関係は、20 分後の加熱時間における吐出速度が、1.5 分後の吐出速度の 0.7 倍で、また、1.5 時間後の加熱時間での吐出速度が 1.5 分後の吐出速度の 1.5 倍で、かつ DSC にて測定される融点より 5.6 ℃ 高い温度におけるトルク検出型レオメーターで測定した時間とトルクの関係が、1.5 時間後の加熱時間におけるトルク値が 20 分以内に現れるトルク最大値の 5/9 であった。

【0082】実施例8

実施例1において、EVOH (A) として、エチレン含有量 3.5 モル%、ケン化度 9.9.7 モル% で、ホウ酸 (A1) をホウ素換算で 0.05 重量%、酢酸ナトリウム (A2) を金属換算で 0.009 重量% 及び酢酸マグネシウム (A3) を金属換算で 0.009 重量% 含有し、かつ酢酸を 0.02 重量% 含有する EVOH を用いた以外は同様に行って樹脂組成物 (ペレット) を得て、同様に評価を行った。

【0083】比較例1

実施例1において、(B) として有機物が含有されていない通常の天然モンモリロナイトを用いた以外は同様に行って樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。

【0084】実施例、比較例の結果を表1に示す。

【表1】

	酸素透過度 (cc·30 μm/m ² ·day·atm)	外観特性
実施例 1	0.4	○
〃 2	0.3	○
〃 3	0.5	○
〃 4	0.3	○
〃 5	0.4	○
〃 6	0.4	○
〃 7	0.3	○
〃 8	0.6	○
比較例 1	0.4	×

【0086】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、EVOH (A)、有機物が含有された層状無機化合物 (B) 及びポリアミド系樹脂 (C) を溶融混合しているため、ガスバリア性や外観特性に優れ、かかる樹脂組成物はフィルム、シート或いは容器等に供せられ、一般食品、レトルト食品、医薬品、工業薬品、農薬等各種の包装材料として有用であり、各種樹脂と積層して用いることも有効で、特に燃料容器等に有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成13年10月24日(2001.10.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】尚、融点はDSC(示差走査型熱量計;昇温速度1.0°C/m i n)による主吸熱ピーク温度で示される値で、高化式フローテスターでの吐出速度の測定は、直径1mmで長さ1.0mmのノズルを用いて1.0kg/cm²荷重で測定を行い、測定時間は予熱時間5分を含む時間である。また、時間とトルクの関係は、トルク検出型レオメーターを用いて測定されるもので、かかるトルク検出型レオメーターとして、例えば、プラベンドナー社製の「プラスチコーダー」や東洋精機製作所社製の「ラボプラスドミル」等を挙げることができる。測定はチャンバー容量6.0㎤の測定用ミキサーとローラー形ブレードを用いて行われ、かかるローラー形ブレードとしては、「プラスチコーダー」の場合は「ローラーミキサー W50」が、「ラボプラスドミル」の場合は「ローラー形ブレード、R-6.0B」が用いられる。測定は空気下で試料5.5g(充填率9.0~10.0体積%)を供給口から投入後、蓋に7kgの荷重をかけて密封し、5分間予熱後30秒以内に回転数を50r.p.mに上げて60分練った時のトルク値を検知する。

【手続補正2】

明細書	
フロントページの続き	
(51)Int.Cl.	識別記号
C08L 29/04	
77/00	
(72)発明者 山本 剛夫	大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社中央研究所内

*

* 【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】該多層構造体を製造するに当たっては、該樹脂組成物からなる層の片面又は両面に他の基材を積層するのであるが、積層方法としては、例えば該樹脂組成物からなるフィルムやシートに熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材に該樹脂組成物を溶融押出する方法、該樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、更には本発明の樹脂組成物からなるフィルムやシートと他の基材のフィルム、シートと有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等が挙げられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正内容】

【0069】【樹脂組成物の製造】ポリアミド系樹脂(C)、[ナイロン16]、三菱化学社製『ノバミッド1022C6』を8.0部/分の割合でホッパーから二軸押出機(E/D=4.2±3.0mmφ)に投入し、上記で得られた有機物が含有されたモンモリロナイト(B)を2.0部/分の割合で、該押出機のペントから、連続的に供給して、溶融混合を行った。

F1 フィルム(参考)、C08L 29/04

C08L 29/04

77/00

F1 フィルム(参考)、F03B 13/00

77/00